

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑮ Anmeldenummer: 85110418.0

⑯ Anmeldetag: 20.08.85

⑥ Int. Cl.: **C 07 C 17/12, C 07 C 25/02**
// C07D327/08

⑰ Priorität: 31.08.84 DE 3432085

⑦ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

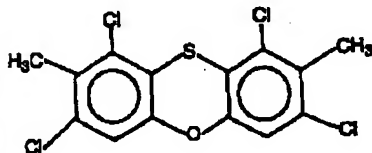
⑱ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.03.86
Patentblatt 86/10

⑺ Erfinder: **Wolfram, Hans, Dr.,**
Johann-Strauss-Strasse 40, D-6233 Kelkheim (Taunus)
(DE)

⑲ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

② Verfahren zur Kernchlorierung von Toluol

⑦ Bei der Kernchlorierung von Toluol wird ein besonders hoher Anteil an p-Chlortoluol dadurch erhalten, daß man neben den üblichen Lewis-Säure-Katalysatoren als Cokatalysator ein Chlorierungsprodukt des 2,8-Dimethyl-phenoxathins verwendet, welches hauptsächlich aus 1,3,7,9-Tetrachlor-2,8-dimethyl-phenoxathin der Formel



besteht.

0173222

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT — / — HOE 84/F 204

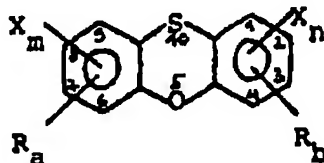
Dr. ME/Fr

Verfahren zur Kernchlorierung von Toluol

Die Kernchlorierung von Toluol erfolgt bekanntlich nach den für die Kernhalogenierung von aromatischen Verbindungen üblichen Methoden. Bei der Monochlorierung des Toluols entstehen hauptsächlich o- und p-Chlortoluol neben einer untergeordneten Menge des m-Isomeren sowie gegebenenfalls auch von höher und in der Methylgruppe chlorierten Produkten. Von den kernchlorierten Monochlortoluolen besitzt insbesondere das p-Isomere wirtschaftliche Bedeutung als Zwischenprodukt für zahlreiche organische Synthesen.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Kernchlorierung des Toluols in Richtung auf eine Erhöhung des p-Chlortoluol-Anteils hin zu lenken.

So soll z.B. nach dem in der JP-OS 56 (=1981) - 110630 der Firma Hodogaya Kagaku Kogyo K.K. beschriebenen Verfahren der Kernchlorierung von Toluol eine erhöhte Bildung des p-Cl-Isomeren dadurch erreicht werden, daß man - zusätzlich zu den üblichen Lewis-Säure-Katalysatoren - noch bestimmte (poly-)halogenierte Phenoxathine als Cokatalysatoren zusetzt. Für die Cokatalysatoren ist folgende Formel angegeben:



worin R = H oder C₁-C₄-Alkyl,

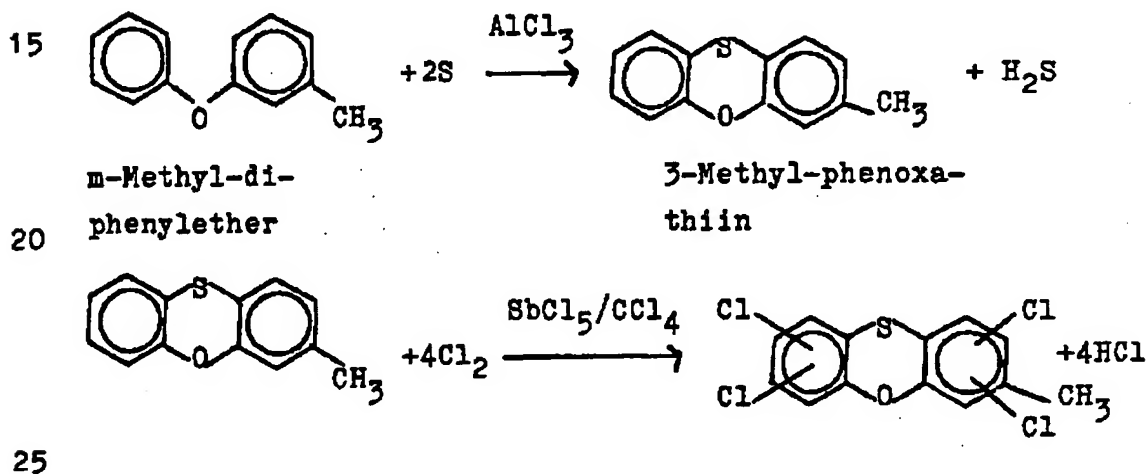
a = 0 bis 4-m,

b = 0 bis 4-n,

x = Cl, Br, F,

m + n = 2 bis 8.

Die Cokatalysatoren werden nach den Angaben der genannten JP-OS hergestellt durch Umsetzung von unsubstituiertem oder einem methylsubstituierten Diphenylether mit Schwefel oder einem Schwefelchlorid in Gegenwart von AlCl_3 als Katalysator entsprechend der Vorschrift in Organic Syntheses Coll. Vol. 2, S. 485/86, mit nachfolgender Halogenierung. Die Halogenierung erfolgt (nach den Beispielen der JP-OS) mit Chlor oder Brom in Gegenwart eines SbCl_5 -Katalysators bei Temperaturen zwischen 70 und 180°C in CCl_4 als Lösungsmittel. Für die Herstellung beispielsweise des 4-fach chlorierten 3-Methylphenoxathiins läßt sich folgendes Reaktionsschema angeben:



Die Chlorsubstituenten in der End-Verbindung können allerdings auch anders verteilt sein, d.h. es kann auch einer der beiden endständigen aromatischen Ringe 3- oder 4-mal und der andere dafür nur einmal bzw. überhaupt nicht durch Chlor substituiert sein.

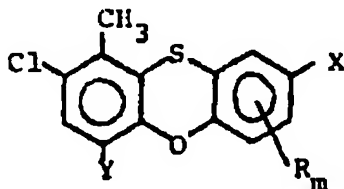
Das günstigste Ausführungsbeispiel in der JP-OS - d.h. das Beispiel, in welchem das höchste Verhältnis p-/o-Chlortoluol sowie auch das höchste Verhältnis p-/Monochlortoluol (o+m+p) erhalten wird - ist Beispiel Nr. 6. Das p-/o-Verhältnis beträgt dort 50,3/37,9 = 1,33,

das Verhältnis p-/Monochlortoluol = 57 %. Das Beispiel arbeitet mit SbCl_3 als Katalysator und mit chloriertem 3-Methylphenoxathiin des Chlorierungsgrads 4,8 als Cokatalysator bei 20°C.

5

Als bevorzugte halogenierte Phenoxathiine sind in der vorerwähnten JP-OS u.a. auch chlorierte Dimethylphenoxathiine - und darunter auch Dimethyltetrachlorphenoxathiin - namentlich genannt. Über die Stellungen der Methylgruppen und der Chloratome sind jedoch keine Aussagen gemacht; auch Ausführungsbeispiele mit chlorierten Dimethylphenoxathiinen sind nicht vorhanden. Wegen der praktisch unüberschaubar großen Zahl von denkbaren isomeren chlorierten Dimethylphenoxathiinen ist die diesbezügliche Erwähnung in der genannten JP-OS ohne konkrete Aussagekraft hinsichtlich irgendwelcher bestimmter Isomerer.

Die in der vorerwähnten JP-OS beschriebenen Phenoxathiin-Cokatalysatoren wurden von der Firma Hodogaya Kagaku Kogyo K.K. zwecks weiterer Erhöhung des p-Isomeren-Anteils bei der Kernchlorierung von Toluol in Gegenwart von Lewis-Säure-Katalysatoren weiterentwickelt. Nach der EP-OS 00 63 384 dieser Firma werden als Cokatalysatoren andere spezielle chlorierte Phenoxathiine verwendet. Vor der Chlorierung besitzen diese Phenoxathiine folgende Formel:



30

worin R = CH_3 in 1- und/oder 3-Stellung,
m = 0, 1 oder 2,

X = H oder Cl,

35

Y = Cl oder CH_3 ,

mit m = 1 oder 2 und X = H oder Cl für Y = Cl,

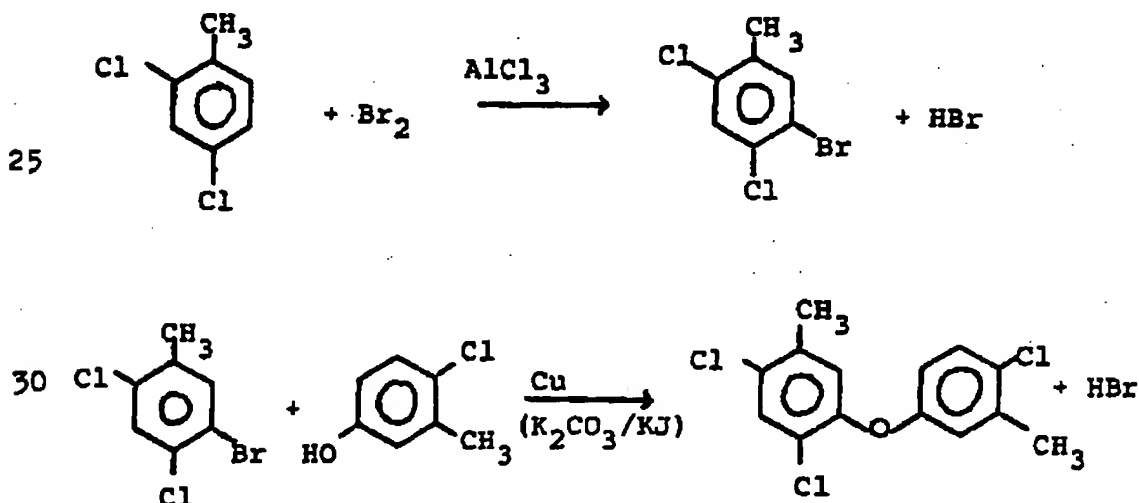
X = Cl für Y = CH_3 und m = 0, sowie

X = H für Y = CH₃ und m = 1 oder 2.

Für die Wirksamkeit als Cokatalysatoren soll (lt. S. 7 EP-OS) wesentlich sein, daß (vor der Chlorierung)

- 5 A) 9-Methyl-6,8-dichlorphenoxathiin in 1- und/oder 3-Stellung Methylgruppe(n) und in 2-Stellung ein H- oder Cl-Atom besitzt, oder
 B) daß 6,9-Dimethyl-8-chlorphenoxathiin in 1- und/oder 3-Stellung durch Methyl,
 10 oder in 2-Stellung durch Cl substituiert ist, falls in 1- und/oder 3-Stellung keine Methylgruppe sitzt.

Die in dieser EP-OS genannten Phenoxathiine werden im Prinzip in der gleichen Weise hergestellt, wie dies auch in
 15 der vorerwähnten JP-OS für die dortigen Cokatalysatoren beschrieben ist. In der EP-OS ist allerdings auch noch angegeben, wie man zu den entsprechenden Ausgangs-Diphenyl-ethern gelangt (durch Ullmann-Reaktion von Bromaromaten mit Phenol (-Derivaten) in Gegenwart eines Kupferkatalysators), z.B.



Bezüglich des Erhalts des höchsten Anteils an p-Chlortoluol sind die günstigsten Beispiele der EP-OS die Beispiele 15 und 16.

- 5 In Beispiel 15 ist das p-/o-Verhältnis $59,1/39,1 = 1,51$,
und der p-/Monochlortoluol-Anteil 60,4 %. Das Beispiel arbeitet mit SbCl_5 als Katalysator und chloriertem 3,6,9-Trimethyl-8-chlor-phenoxathiin des Durchschnitts-
chlorierungsgrads 3,1 als Cokatalysator bei 20°C (Ein-
10 chlorierungsgrad 0,99).

- In Beispiel 16 wird ein p-/o-Verhältnis von $56,8/36,8 = 1,54$ und ein p-/Monochlortoluol-Anteil von 60,7 %
angegeben. Dieses Beispiel arbeitet mit SbCl_3 als Katalysator und chloriertem 3,6,9-Trimethyl-8-chlor-phenoxathiin des Chlorierungsgrads 2,0 als Cokatalysator, ebenfalls bei 20°C (Einchlorierungsgrad 0,94).
15

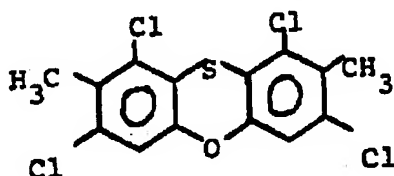
- Obwohl die hier erreichten p-/o- und p-/Monochlortoluol-
20 Verhältnisse nicht ungünstig sind, war es wegen des auch dabei noch entstehenden recht erheblichen Anteils vor allem an dem o-Isomeren wünschenswert und bestand die Aufgabe, die Kernchlorierung von Toluol weiter zugunsten der Bildung des p-Monochlortoluols zu verbessern, zumal in der
25 vorerwähnten EP-OS auch ausgesprochen wird (vgl. Seite 2, Absatz 2), daß eine Erhöhung des p-/Monochlortoluol-Anteils schon um 0,5 % von hohem wirtschaftlichen Wert ist.

- Die Aufgabe konnte erfindungsgemäß durch den Einsatz von
30 chloriertem 2,8-Dimethyl-phenoxathiin gelöst werden.

- Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Kernchlorierung von Toluol in Gegenwart von Lewis-Säuren als Katalysatoren und von chloriertem Dimethyl-phenoxathiin als
35 Cokatalysator,
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als chloriertes Dimethyl-phenoxathiin das Produkt verwendet, welches erhalten wird durch

- Chlorierung von 2,8-Dimethyl-phenoxathiin mit etwa 4 Mol Cl_2 /Mol 2,8-Dimethyl-phenoxathiin in Gegenwart einer Lewis-Säure - vorzugsweise von SbCl_3 und/oder SbCl_5 - als Katalysator
- 5 bei Temperaturen zwischen etwa 70 und 120°C, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, und welches hauptsächlich aus 1,3,7,9-Tetrachlor-2,8-dimethyl-phenoxathiin der Formel

10



besteht.

15

- Dadurch wird ein p-/o-Verhältnis von meist über 1,6 und ein p-/Monochlortoluol-Anteil von meist über 62 % erreicht - was im Hinblick auf die vorerwähnte Aussage auf Seite 2, Absatz 1 der EP-OS 00 63 384 einen erheblichen Fortschritt
- 20 bedeutet.

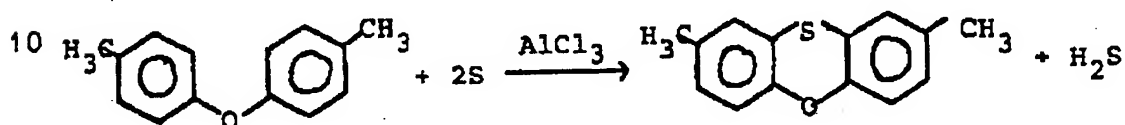
- Die erfindungsgemäß geschaffene Möglichkeit der weiteren Verschiebung des Isomeren-Verhältnisses zugunsten des p-Isomeren bei der Kernchlorierung des Toluols ist sehr
- 25 überraschend, weil aufgrund der Vielzahl der in der JP-OS 56-110630 sowie der EP-OS 00 63 384 als Cokatalysatoren beschriebenen sehr ähnlichen Phenoxathiin-Derivate nicht zu erwarten war, daß ein nur relativ geringfügig abgewandeltes anderes Phenoxathiin-Derivat nochmals eine Ver-
- 30 besserung ergibt und weil das erfindungsgemäß eingesetzte Phenoxathiin-Derivat auch die Kriterien, welche in der EP-OS 00 63 384 (Seite 7) für die entsprechende cokatallytische Wirksamkeit angegeben sind, nicht erfüllt.

- 35 Der erfindungsgemäß eingesetzte Cokatalysator wird im Prinzip hergestellt, wie dies in der JP-OS 56-110630 und der EP-OS 00 63 384 für die dort beschriebenen Phenoxa-

thiin-Derivate angegeben ist. Im vorliegenden Fall geht man von Di-p-tolylother aus, der seinerseits z.B. durch Ullmann-Reaktion von p-Chlortoluol und p-Kresol erhältlich ist.

5

Der Di-p-tolylother wird dann mit Schwefel in Gegenwart von AlCl_3 erhitzt, wobei 2,8-Dimethyl-phenoxathiin entsteht:



15 Die Chlorierung des 2,8-Dimethyl-phenoxathiins erfolgt mit etwa 4 Mol Chlor/Mol 2,8-Dimethyl-phenoxathiin in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator. Als Lewis-Säure-Katalysatoren kommen im Prinzip alle bekannten Lewis-Säuren in Frage, wie z.B. die Oxide und Halogenide von Al, Sn, Ti, Sb, Fe etc.; bevorzugt sind SbCl_3 und/oder SbCl_5 .

20

Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen zwischen etwa 0,001 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 0,1 und 2 Gew.-%, bezogen auf das 2,8-Dimethyl-phenoxathiin.

25 Die Reaktionstemperatur für die Chlorierung liegt zwischen etwa 70 und 120°C.

30 Die Chlorierung kann sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden; bevorzugt ist jedoch die Anwesenheit solcher Lösungsmittel, weil der Ansatz dadurch besser handhabbar ist. Als inerte Lösungsmittel kommen vorzugsweise niedere aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff oder Trichlorethylen in Frage.

35 Di mit Hilfe des Lösungsmittels hergestellten Lösungen sind vorteilhaft etwa 5 bis 20 (Gew.-%) %ig an 2,8-Dimethyl-phenoxathiin.

Bei der Chlorierung des 2,8-Dimethyl-phenoxythiins in der vorstehend beschriebenen Weise entsteht hauptsächlich - d.h. zu mindestens etwa 50 % - 1,3,7,9-Tetrachlor-2,8-dimethyl-phenoxythiin. Als Nebenprodukte werden geringere Mengen vor allem von 3-fach und von 5-fach chloriertem 2,8-Dimethyl-phenoxythiin gebildet. Die Struktur der Verbindungen wurde mittels NMR-Spektroskopie sichergestellt.

Der Schwefelgehalt des Chlorierungsproduktes liegt normalerweise zwischen etwa 8 und 9 %, der Chlorgehalt zwischen etwa 37 und 39 %. Die theoretischen Werte für Tetrachlor-2,8-dimethyl-phenoxythiin liegen bei 8,74 % (S) bzw. 38,7 % (Cl).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Kernchlorierung von Toluol wird ansonsten in praktisch der gleichen Weise durchgeführt, wie dies für die entsprechenden Verfahren in der JP-OS 56-110630 und der EP-OS 63 384 beschrieben ist - nur daß eben im vorliegenden Fall ein anderer Cokatalysator verwendet wird.

Der Einchlorierungsgrad beträgt höchstens = 1. Darüberliegende Werte würden verstärkt zu einer unerwünschten Mehrfachchlorierung führen.

Als Lewis-Säure-Katalysatoren können praktisch alle möglichen Lewis-Säuren verwendet werden; einige beispielhafte Lewis-Säuren sind vorstehend bei der Beschreibung der Chlorierung des 2,8-Dimethyl-phenoxythiins aufgezählt.

Die Menge des Katalysators sowie des Cokatalysators liegt normalerweise jeweils zwischen etwa 0,005 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 0,05 und 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Ausgangs-Toluol.

Die Toluolchlorierung wird vorteilhaft im Temperaturbereich zwischen etwa 0 und 80°C, insbesondere zwischen etwa 0 und 40°C durchgeführt.

Als Reaktionsdruck ist Normaldruck bevorzugt, wenngleich unter bestimmten Umständen auch Unter- oder Überdruck möglich sind.

- 5 Zwecks Verdünnung des Reaktionsansatzes kann gegebenenfalls noch ein inertes Lösungsmittel zugesetzt werden; dies bringt jedoch keinen besonderen Vorteil.

10 Das Verfahren ist sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführbar.

Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt auf übliche Weise, vorzugsweise destillativ. Wegen der geringeren o- und m-Chlortoluol-Anteile sind bei der destillativen Reindarstellung des p-Chlortoluols keine extrem hohen Trennleistungen mehr erforderlich.

20 Technisch von Bedeutung ist ferner, daß der Cokatalysator selbst aus dem Rohchlorierungsgemisch nach Abdestillieren der flüssigen Bestandteile wiedergewonnen und erneut eingesetzt werden kann, ohne an Wirksamkeit zu verlieren.

Die folgenden Beispiele sollen der weiteren Erläuterung der Erfindung dienen. Vor den Erfindungsbeispielen wird die Darstellung des Cokatalysators wiedergegeben.

Darstellung des Cokatalysators

- a) 2,8-Dimethyl-phenoxathiin
- 30 120 g (= 0,6 Mol) Di-p-tolyether wurden in einem Rührkolben aufgeschmolzen und mit 45 g (= 0,34 Mol) $AlCl_3$ versetzt; hierauf wurden bei 70 bis 80°C 20 g (= 0,625 Mol) Schwefel eingetragen. Es wurde auf 100°C erhitzt und einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die
- 35 Mischung wurde dann durch Eingießen in verdünnte Salzsäure zersetzt, worauf sich ein schweres Öl abschied, welches abgetrennt wurde. Das Öl wurde getrocknet und

zur Isolierung des 2,8-Dimethyl-phenoxathiins im Vakuum fraktioniert.

5 Die Fraktionierung des Rohöls - ca. 127 g - lieferte 48 % des eingesetzten Di-p-tolylothers als Vorlauf zurück. Nach einem geringfügigen Zwischenlauf destillierte das 2,8-Dimethyl-phenoxathiin mit einem Ep von $>68^{\circ}\text{C}$ über.

10 Ausbeute: 60,5 g (= 44 % d.Th., =84 % bezogen auf den umgesetzten Di-p-tolylother)

Der Schwefelgehalt betrug 14,3 % (Theorie 14,0 %).

15 b) Chloriertes 2,8-Dimethyl-phenoxathiin
114 g (= 0,5 Mol) 2,8-Dimethyl-phenoxathiin wurden in 600 ml = 1000 g (= 6 Mol) Tetrachlorethylen gelöst und mit 2 g SbCl_3 versetzt.

20 Die Lösung wurde auf 100°C erwärmt. Dann wurden 140 g (= 2 Mol) Chlorgas innerhalb von 5 bis 6 Stunden eingeleitet. Darauf wurde auf ca. 60°C gekühlt und mit 800 ml Methanol versetzt, wobei das chlorierte Produkt kristallin ausfiel. Bei 30°C wurden die Kristalle abgenußt, auf der Nutsche mit Methanol gewaschen,
25 trockengesaugt und im Vakuum getrocknet. Fp 145 - 150°C .

Ausbeute: 150 g = 82 % d.Th.

30 Schwefelgehalt: 9,0 % (Th. 8,74 % S für Tetrachlorvbg.)
Chlorgehalt: 37,5 % (Th. 38,7 % Cl für Tetrachlorvbg.)

Erfindungsbeispiele:

Beispiel 1

35 1400 g (= 15,2 Mol) Toluol wurden mit 2 g SbCl_3 sowie mit 4 g des - wie vorstehend b beschrieben - hergestellten Co-katalysators versetzt. Unter Kühlung wurde b i 20°C ein

- mäßiger Chlorstrom bis zu einer Dichte von 1,043
eingeleitet. Die intensiv blaugrün gefärbte Lösung wurde
neutral gewaschen. Das Rohgemisch enthielt noch 16 %
Toluol. Die Monochlortoluolfraction setzte sich zusammen
5 aus 37 % o-,
0,4 % m- und
61,6 % p-Chlortoluol.
An Rückstand verblieben ca. 3 bis 4 g.

- 10 Das p-/o-Verhältnis war somit 1,66, der p-/Monochlor-
toluol-Anteil 62,2 %.

Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde wiederholt; es wurde jedoch bis zu einer
15 Dichte des Gemisches von 1,064 chloriert. Die Aufarbeitung
erfolgte wie in Beispiel 1. Das Rohgemisch enthielt noch
6,9 % Toluol.

- Die Monochlortoluolfraction setzte sich zusammen aus
20 36 % o-,
0,3 % m- und
60 % p-Chlortoluol.
Der Rückstand betrug 3 g. (hauptsächlich Katalysator)

- 25 Das p-/o-Verhältnis war hier also 1,67, der p-/Monochlor-
toluol-Anteil 62,3 %.

Beispiel 3

- Es wurde wiederum in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ge-
30 arbeitet, nur daß anstelle des SbCl_3 als Lewis-Säure-
Katalysator jetzt 1 g FeCl_3 eingesetzt und die Chlorierung
bei 5 °C durchgeführt wurde. Es wurde - wie in Beispiel 1
- bis zu einer Dichte des Gemisches von 1,043 chloriert.
Nach dem Neutralwaschen der intensiv blaugrün gefärbten
35 Lösung enthielt das Rohgemisch noch 15 % Toluol.

Die Monochlortoluolfraktion setzte sich zusammen aus

1,1 % Toluol,

40 % o-,

0,3 % m- und

5 59 % p-Chlortoluol.

Das p-/o-Verhältnis war hier 1,475 und der p-/Monochlortoluol-Anteil 60 %.

10 Beispiel 4

Es wurde Toluol mit dem aus Beispiel 1 zurückgewonnenen Cokatalysator chloriert.

15 Die Rückgewinnung des Cokatalysators aus Beispiel 1 erfolgte durch Aufnahme des fast trockenen Rückstandes, welcher bei der Fraktionierung des Chlorierungsgemisches nach Beispiel 1 anfiel mit Methanol, Abfiltration und Trocknung. Es wurden ca. 3 g mit einem Fp. von 148 - 159°C erhalten.

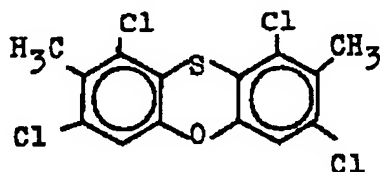
20 Zur Chlorierung wurde 2 g des zurückgewonnenen Cokatalysators in 700 g (= 7,6 Mol) Toluol gelöst und mit 1 g SbCl_3 versetzt und bei 20°C bis zu einer Dichte von 1,045 mit Chlorgas umgesetzt.

25 Die Monochlortoluolfraktion enthielt 59 % p-Chlortoluol. Der Kolbeninhalt wurde dabei bis zur Trockne abdestilliert. Die ungeschmälerte Wirksamkeit des zurückgewonnenen Cokatalysators ist damit augenfällig.

Patentansprüche:

HOE 84/F 204

1. Verfahren zur Kernchlorierung von Toluol in Gegenwart von Lewis-Säuren als Katalysatoren und von chloriertem Dimethyl-phenoxathiin als Cokatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man als chloriertes Dimethyl-phenoxathiin das Produkt verwendet, welches erhalten wird durch Chlorierung von 2,8-Dimethyl-phenoxathiin mit etwa 4 Mol Chlor/Mol 2,8-Dimethyl-phenoxathiin in Gegenwart einer Lewis-Säure - vorzugsweise von $SbCl_3$ und/oder $SbCl_5$ - als Katalysator bei Temperaturen zwischen etwa 70 und 120°C, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, und welches hauptsächlich aus 1,3,7,9-Tetrachlor-2,8-dimethyl-phenoxathiin der Formel



besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das chlorierte 2,8-Dimethyl-phenoxathiin einen Schwefelgehalt von etwa 8 bis 9 % und einen Chlorgehalt von etwa 37 bis 39 % besitzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kernchlorierung des Toluols bis zu einem Einchlorierungsgrad von höchstens 1 führt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator und den Cokatalysator

in einer Menge von jeweils etwa 0,005 bis 5 Gew.-% vorzugsweise jeweils etwa 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Ausgangs-Toluol, verwendet.

- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kernchlorierung bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 80°C, vorzugsweise zwischen etwa 0 und 40°C, durchführt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0173222
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85110419.0
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D,A	JP - A - 56-110 630 (HODOGAYA KAGAKU) * Anspruch; Tabellen 1-3 * --	1-5	C 07 C 17/12 C 07 C 25/02 //C 07 D 327/08
D,A	EP - A1 - 0 063 384 (HODOGAYA CHEMICAL) * Anspruch 1; Tabellen. * --	1,3-5	
A	DE - A1 - 3 023 437 (IHARA CHEMICAL) * Ansprüche; Tabellen * --	1,3-5	
A	US - A - 4 069 264 (LIN) * Ansprüche 23,24; Tabelle * ----	1,3-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 C 17/00 C 07 C 25/00 C 07 D 327/00 B 01 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abchlußdatum der Recherche 30-10-1985	Prüfer KÖRBER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	